UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE QUÍMICA
BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

MANUELLA BORGES BARRETO

ADSORÇÃO DE METAIS EM BIOCARVÃO: UMA REVISÃO DE ESTUDOS ENVOLVENDO O USO DE RADIOTRAÇADORES

NITERÓI
2018

VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

MANUELLA BORGES BARRETO

ADSORÇÃO DE METAIS EM BIOCARVÃO: UMA REVISÃO DE ESTUDOS ENVOLVENDO O USO DE RADIOTRAÇADORES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do grau Bacharel em Química Industrial.

Orientadora:

Prof. Dra. Rose Mary Latini

Co-orientadora

Dra. Kátia Noriko Suzuki

NITERÓI

2018

B 273 Barreto, Manuella Borges

Adsorção de metais em biocarvão: uma revisão de estudos envolvendo o uso de radiotraçadores / Manuella Borges Barreto - Niterói: [s. n.], 2018.

44 f.

Trabalho de Conclusão de Curso – (Bacharelado em Química Industrial) – Universidade Federal Fluminense, 2018.

1. Carvão vegetal. 2. Adsorção. 3. Biomassa 4. Traçador radioativo. 5. Cinética química. 6. Metal. I. Título.

CDD.: 662.74

MANUELLA BORGES BARRETO

ADSORÇÃO DE METAIS EM BIOCARVÃO: UMA REVISÃO DE ESTUDOS ENVOLVENDO O USO DE RADIOTRAÇADORES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do grau Bacharel em Química Industrial.

Aprovada em Novembro de 2018

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Rose Mary Latini – Orientadora – UFF

Profª. Dra. Maria Bernadete Pinto dos Santos – UFF

Prof. Dr. Sérgio F. Jerez Vegueria – UFF

NITERÓI

2018

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Adriana e Alexandre, por todo o amor, apoio e incentivo dado ao longo dos anos, para que eu me tornasse uma pessoa melhor.

À minha irmã, Maria Luiza, por ser minha confidente em todos os momentos da vida.

Às minhas amigas, Carolina e Paula, por serem exemplos de pessoa e me inspirarem todos os dias.

À minha amiga de caminhada neste curso, Joseane, por todos os momentos de consolo e incentivo, extremamente necessários nesta jornada.

À Angélica, por ser um exemplo de amizade e estar sempre presente me apoiando.

Ao Marcelo, pelo constante encorajamento e por sempre acreditar no meu potencial.

À minha orientadora da iniciação científica, Maria Angélica Wasserman, pelo aprendizado e oportunidade de conhecer o tema pelo qual me apaixonei.

Às minhas orientadora e co-orientadora, Rose e Kátia, por me acolherem de braços abertos e por todo conhecimento transmitido.

A todos os professores da Universidade Federal Fluminense, por enriquecerem minha vida pessoal e profissional com todos os ensinamentos.

Esta etapa não seria concluída sem a presença de vocês. Muito obrigada!

“Imagination is more important than knowledge. For knowledge is limited, whereas imagination embraces the entire world, stimulating progress, giving birth to evolutivon”

Albert Einstein

RESUMO

Tendo em vista os benefícios da utilização de biocarvão como material adsorvente, o Laboratório de Química Nuclear e Radioquímica (LQNR), do Departamento de Físico-Química, localizado no Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense (UFF/RJ), vem desenvolvendo estudos acerca do comportamento deste material tendo em vista a possibilidade de sua utilização como tratamento de águas contaminadas. A partir de uma revisão bibliográfica e avaliação dos resultados obtidos pelo estudo aqui desenvolvido foi possível encontrar alternativas para uma otimização da técnica para a continuação dos estudos experimentais em adsorção do LQNR/UFF. Por meio de artigos selecionados filtrados por parâmetros considerados relevantes para o presente estudo foi possível propor uma metodologia otimizada para realização de novos estudos no LQNR/UFF. A partir dos trabalhos de Pipíška *et. al.* (2017) e Rajec *et. al.* (2016), averiguou-se que a melhor forma de utilizar a metodologia de radiotraçadores é na utilização de isótopos dopados com seus radioisótopos e não apenas um coquetel de radioisótopos como vinha sendo utilizado no LQNR/UFF, pois isso limita a quantidade de concentração utilizada, não provendo dados fora da faixa de linearidade das isotermas. Quanto aos mecanismos de adsorção, foram observados que não há preferência na adsorção por elementos estáveis ou radioativos, devido a semelhança química entre os mesmos, validando novamente a otimização proposta. Outra proposta que se constatou fundamental é a necessidade de experimentos com sistemas isolados antes de se estudar sistemas de multiadsorvatos, para melhor entendimento dos processos de adsorção nos biocarvões.

Palavras chave: Biocarvão, cinética de adsorção, radiotraçadores, isotermas, remediação.

ABSTRACT

Considering the benefits of the use of biochar as adsorbent material, the Laboratory of Nuclear Chemistry and Radiochemistry (LQNR) of the Department of Physics and Chemistry, located at the Institute of Chemistry of the Fluminense Federal University (UFF/RJ), has been carrying out studies about of the behavior of this material as possibility of its use as treatment of contaminated water. From a bibliographic study of the methodology and the results of the study developed here, it was possible to find alternatives for an optimization of the technique for the continuation of experimental studies on LQNR/UFF adsorption. This work pointed out that documentary research is an important tool both for the creation of experimental methodologies and for their improvement. Through selected articles filtered by parameters considered relevant for the present study it was possible to propose an optimized methodology for the accomplishment of new studies in LQNR/UFF. From the works of Pipíška et. al. (2017) and Rajec et. al. (2016), it was found that the best way to use the radiotracer methodology is to use isotopes doped with its radioisotopes and not just a cocktail of radioisotopes as used in LQNR/UFF, since this limits the amount of concentration used, not providing data outside the linearity range of the isotherms. As for the adsorption mechanisms, it was observed that there's no preference in the adsorption by stable or radioactive elements, due to the chemical similarity between them, again validating the proposed optimization. Another proposal that was found to be fundamental is the need for experiments with isolated systems before studying multiadsorvate systems, in order to better understand the adsorption processes in biocarbons.

Keywords: Biochar, kinetics adsorption, radiotracers, isotherms, remediation.

Lista de Figuras

Figura 1: Rotas tecnológicas de conversão energética da biomassa.......................16

Figura 2: Série radioativa do Tório-232..20

Figura 3: Ilustração dos processos de adsorção física (a) e de adsorção química (b)...24

Figura 4: Esquema de tipos de isotermas...25

Figura 5: Esquema dos resultados da busca documental.......................................33

Lista de Gráficos

Gráfico 1: Distribuição dos artigos selecionados nas revistas pré-definidas..........................29

Lista de Tabelas

Tabela 1: Tipos de processos de pirólise...17
Tabela 2: Lista de revistas nucleares encontradas na classificação Qualis-Periódicos da CAPES GEOCIÊNCIAS A1, A2, B1 e B2..28
Tabela 3: Lista de revistas nucleares encontradas na classificação Qualis-Periódicos da CAPES QUÍMICA A1, A2, B1 e B2..28
Tabela 4: Relação dos artigos encontrados nas revistas selecionadas.....................30
Tabela 5: Relação dos artigos com estudos em ambientes aquáticos e utilização de radioisótopos..31

Sumário

1.Introdução.....13
1.1. Fundamentação teórica.....15
1.1.1. Biocarvão.....15
1.1.2. Poluentes metálicos.....18
1.1.3. Radiação.....20
1.1.4. Técnica de radiotraçadores.....21
1.1.5. Processo de adsorção.....23

2. Metodologia.....27

3. Resultados e discussão.....28
3.1. Metodologia proposta para trabalhos futuros.....35

4. Conclusão.....38

5. Bibliografia.....39

1. INTRODUÇÃO

Com o crescente aumento da população e, por conseguinte, o grande avanço econômico e industrial, diversos metais pesados são lançados no meio ambiente diariamente devido à grande geração de resíduos. Estes resíduos poluem não só solos, como também leitos aquosos, se tornando nocivos tanto a saúde humana quanto a fauna e flora. Tendo em vista que a legislação ambiental se tornou mais rígida nos últimos anos devido ao alto índice de poluição, se faz necessário a realização de estudos sobre remediação de tais poluentes (AGRAFIOTI, *et al*., 2014; WU *et al.*, 2016).

Os métodos de descontaminação de metais em rejeitos industriais mais comumente utilizados são a precipitação química, troca iônica, filtração por membrana e adsorção em superfícies porosas. Os estudos de adsorção em diferentes tipos de materiais têm tido grande atenção nos últimos anos devido às rápidas taxas de remoção de metais, baixo custo, rentabilidade, facilidade operacional e alta eficiência. Dentre os materiais que podem ser utilizados como adsorventes destes metais, há um destaque para a utilização de biocarvão, devido seu baixo custo de produção, alta eficácia e sustentabilidade, uma vez que podem ser produzidos a partir de vários tipos de biomassas oriundos de reutilização de rejeitos. Além disso, estudos também mostram sua eficiência para imobilização de metais em solos contaminados (PARK, *et. al.*, 2016; WU *et al.*, 2016).

Tendo em vista os benefícios da utilização de biocarvão como material adsorvente, o Laboratório de Química Nuclear e Radioquímica (LQNR), do Departamento de Físico-Química, localizado no Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense (UFF/RJ), vem desenvolvendo estudos acerca do comportamento deste material tendo em vista a possibilidade de sua utilização como tratamento de águas contaminadas.

O estudo feito por Souza (2017) tinha como proposta avaliar propriedades físico-químicas envolvidas no processo de adsorção utilizando como adsorvente um biocarvão de biomassa de folhas secas de amendoeira-da-praia (*Terminalia catappa*) em um coquetel de metais radioativos (^{57}Co, ^{54}Mn e ^{65}Zn), utilizando a técnica de radiotraçadores (descrita na seção 1.1.4). Consistiu de um experimento para determinação do tempo de contato de adsorção ótimo, um experimento de pH ideal

de adsorção e, por fim, um experimento de variação da massa do adsorvato para construção das isotermas e análise dos modelos de Langmuir e Freundlich. O estudo alcançou os objetivos propostos, entretanto, como em toda pesquisa experimental levantou alguns questionamentos para futuras investigações. Neste nicho que o presente trabalho se encaixa, pois, a partir de um estudo bibliográfico da metodologia será possível encontrar alternativas para uma otimização da técnica para a continuação dos estudos experimentais em adsorção do LQNR/UFF.

Alguns dos questionamentos levantados foram restrições associadas as medidas de radioproteção, já que a quantidade de radiotraçadores utilizadas foi da ordem de grandeza de picogramas (devido ao uso exclusivo de radioisótopos fez-se necessário a utilização de baixa atividade em consequência das medidas de radioproteção), permanecendo na faixa linear das isotermas. Apesar da previsão da equação ser favorável, não foram obtidos dados experimentais nas mesmas condições para a faixa não-linear das isotermas. No caso de um novo estudo para obtenção destes dados, seria necessário o uso de maior quantidade de radiotraçadores? Por sua natureza radioativa esse ponto levanta a discussão sobre a necessidade da complementação da metodologia para alcançar o objetivo proposto. A utilização de um coquetel de metais (ou metal, no caso de estudo de um sistema isolado) dopado com baixa porcentagem do seu isótopo radioativo seria uma possibilidade de resolução dessa questão? Entretanto, novos ponderamentos surgem acerca do mecanismo de adsorção em si: a ocupação dos sítios ativos do biocarvão ocorre de modo aleatório, não sendo possível garantir a adsorção de todo o radioisótopo suficiente para se acompanhar o mecanismo de adsorção através da técnica proposta.

Essas e outras indagações foram pontuadas pelo grupo de pesquisa, sendo assim, o objetivo desse estudo é realizar um levantamento bibliográfico acerca do uso de radiotraçadores em estudos de adsorção utilizando biocarvão em soluções aquosas a fim de otimização da técnica e melhor compreensão dos modelos usados nestes estudos.

1.1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1.1. BIOCARVÃO

O biocarvão é a fração sólida do produto da pirólise de uma biomassa sob condições de baixa temperatura e ausência total ou parcial de oxigênio. O processo de pirólise tem como objetivo principal agregar valor a uma biomassa, ou seja, melhorar as propriedades iniciais e aumentar o valor energético agregado. Biomassa é definida como toda matéria orgânica que pode ser utilizada como fonte alternativa de energia. Além do âmbito ambiental da utilização de biomassas como fonte de energia, pois reduz o consumo de derivados do petróleo e reduz a emissão de gases promotores do efeito estufa associados aos mesmos, a utilização de biomassa também é uma vantagem política, uma vez que países não produtores de petróleo dependem energeticamente de países que exportam o óleo (BARBOSA, 2018; CARDOSO, 2012).

A biomassa pode ser convertida por processos termoquímicos, físico-químicos ou bioquímicos a fim de ser transformada em energia, seja na forma de calor, seja transformada em produtos de maior valor energético, isto é, que serão utilizados como combustíveis mais eficazes que a biomassa em questão. Abaixo, na Figura 1, encontra-se um esquema dos processos de conversão de biomassa e as respectivas tecnologias utilizadas para gerar os produtos desejados.

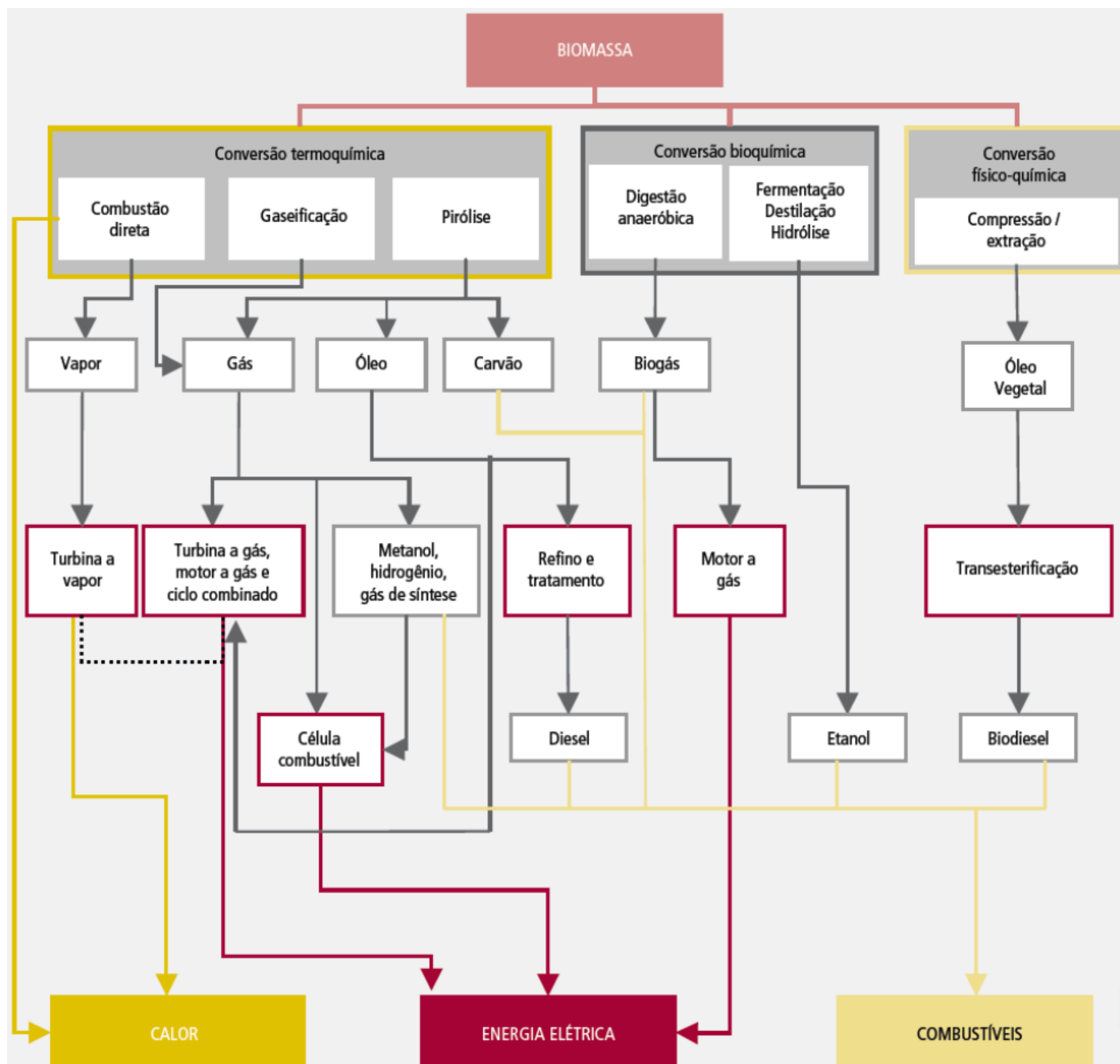


Figura 1: Rotas tecnológicas de conversão energética da biomassa.

Fonte: Cardoso, B. M. (2012)

É dentro da conversão termoquímica que se encontra o processo de pirólise, que se baseia da decomposição térmica da carga combustível primária e combustão dos produtos formados da decomposição. O processo ocorre em temperaturas que variam de 400 ºC até o início da gaseificação do material e ausência total ou parcial de oxigênio. Existem diversos tipos de processos de pirólise e dependendo das condições e das propriedades da biomassa inicial, resultam na produção de diferentes frações de gases, líquidos e sólidos. O resíduo sólido rico em carbono em questão é denominado biocarvão (AGRAFIOTI, *et al*., 2014; CARDOSO, 2012; SOUZA, 2017).

Na tabela 1 abaixo, temos os principais tipos de processos utilizados e seus respectivos produtos principais:

Tabela 1: Tipos de processos de pirólise.

Processo de pirólise	**Tempo de residência**	**Temperatura máxima (ºC)**	**Produtos principais**
Carbonização	Horas - dias	400	Carvão vegetal
Convencional	5 a 30 min	600	Bio-óleo, biocarvão e gás
Rápida	0,5 a 5 s	650	Bio-óleo
Flash pirólise	<1 s	<650	Bio-óleo, gás
Ultrarrápida	<0,5 s	1000	Produtos químicos e gás combustível
Vácuo	2 - 30 s	400	Bio-óleo
Hidropirólise	<10 s	<500	Bio-óleo e produtos químicos
Metanopirólise	<10 s	>700	Produtos químicos

Fonte: Adaptado de Cardoso, 2016

O biocarvão vem sendo amplamente estudado em virtude de seu maior número de aplicações dentre elas condicionador de solos, utilização no setor de construção, produção de biogás, usos industriais, medicamentos, descontaminação de águas e solos, tratamento de águas residuais, entre outros. Isso se deve a sua propriedade adsorvente, pois sua estrutura possui alta microporosidade e grande área superficial. Além disso, o biocarvão contém uma fração não carbonizada em sua superfície de grupos oxigenados como carboxis, hidroxis que podem interagir com contaminantes, tanto em solos quanto em leitos aquosos. Outra versatilidade deste material é que sua utilização é eficaz tanto para contaminantes orgânicos quando para inorgânicos. Estudos realizados apontam que contaminantes orgânicos podem ser adsorvidos por mecanismos de interações eletroestáticas (cátions orgânicos interagem com a superfície carregada negativamente do biocarvão) ou diferença de polaridade (entre a matéria orgânica e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente). Já para contaminantes inorgânicos acredita-se que os principais mecanismos de adsorção são troca iônica (entre íons contaminantes e íon trocáveis presentes em grupos funcionais na superfície do biocarvão), precipitação (o contaminante se liga a

um composto presente na superfície e precipita) e interações eletrostáticas (entre cátions ou ânions poluentes e o íon de carga oposta, existente na superfície do adsorvente) (AHMAD 2014; SCHROEDER, 2017).

1.1.2. POLUENTES METÁLICOS

Em decorrência do grande desenvolvimento industrial tem-se atualmente um grande problema de poluição por metais devido aos rejeitos industriais e residenciais. A poluição aquática é considerada ainda mais severa, uma vez que a ação destes metais modifica as propriedades da água impossibilitando seu uso para o consumo humano, animal e vegetal. Apesar de alguns metais serem biogenéticos, ou seja, são essenciais para o funcionamento de algumas rotas metabólicas, se ingeridos em altas concentrações se tornam tóxicos e até mesmo letal para o organismo. Sendo assim, esses materiais não podem ser descartados sem um prévio tratamento (DE AGUIAR, *et. al.*, 2002).

Um exemplo recente da poluição do meio ambiente através de atividades industriais foi o rompimento da Barragem do Fundão, da mineradora Samarco, que acorreu em 2015 no município de Mariana (Minas Gerais) e foi considerado o maior desastre ambiental brasileiro. A lama contaminada com rejeitos de mineração de ferro desceu pelo Rio Doce até chegar no Oceano Atlântico, deixando um rastro de destruição incalculável. Estudos feitos em 2017 pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), em parceria com a Greenpeace, revelou que em vários pontos do Rio Doce as dosagens de Ferro e Manganês estão acima do permitido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), órgão do Ministério do Meio Ambiente. Em longo prazo, ambos os metais são extremamente nocivos à saúde: o ferro causa problemas nos rins, fígado e sistema digestivo enquanto altas doses de manganês causam problemas no sistema neurológico. Além disso, foi observado que nos locais em que a lama se depositou a diversidade de espécies diminuiu, tanto de fauna quanto de flora (BASSO, 2017; BOEHM, 2017).

O vazamento do passivo ambiental deixado pela Companhia Ingá Mercantil para a Baia de Sepetiba, no Rio de Janeiro, é outro exemplo de poluição de metais em ambientes aquáticos. A companhia faliu em 1998 e deixou um rejeito de 390 mil m^3 com altas concentrações de zinco, cádmio e outro metais tóxicos como chumbo e

arsênio. O acidente foi causado devido a construção irregular da barragem que continha este efluente e afetou a vida dos pescadores locais, devido a morte de diversas espécies de peixes. A contaminação de cádmio nos seres humanos causa inflamação nos pulmões e problemas nos rins e fígado. Já a contaminação de zinco está associada a aterosclerose e insuficiência cardíaca (RIBEIRO *et. al.,* 2015).

Vários métodos de remediação são estudados a fim de se encontrarem alternativas eficazes e sustentáveis. A contenção ou imobilização química tem como objetivo precipitar ou complexar os metais para evitar que estes migrem para a superfície do solo. Um dos principais fatores que afeta a solubilidade dos metais é pH, assim adicionar compostos de pH adequado ao solo ou água contaminado faz com que o metal precipite ou se torne um complexo, sendo assim possível imobiliza-lo. A adição de matéria orgânica a solos contaminados também é uma técnica bastante utilizada, uma vez que diminui a solubilidade dos metais. Outro tipo de remediação é a utilização de zeólitas, que são aluminossilicatos capazes de capturar o íon metálico através do processo de troca iônica (SANTOS, 2005).

Outro tipo de técnica que pode ser utilizada é a biorremediação que tem como base a habilidade metabólica de microrganismos e plantas de absorver poluentes. A fitorremediação é a metodologia que utiliza o metabolismo de plantas para reduzir a mobilidade dos contaminantes no solo através da revegetação (denominado fitoestabilização) ou a transferência de metais para áreas da planta que suportam este tipo de estresse, livrando assim o solo e/ou aquíferos dos contaminantes (denominado fitoextração). Santos (2005) utiliza a técnica de fitoextração para remediação de solos contaminados com zinco, cádmio e chumbo utilizando *Brachiaria decumbers* e *Thlaspi caerulencens*, adicionando também os agentes quelantes: ácido etilenodiamina-N, N'-disuccínico (EDDS) e ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). Foi observado que a adição de EDDS favoreceu a absorção dos metais pela *B. decumbers* sendo mais eficiente que a utilização de EDTA. Também observou que as concentrações dos metais na *B. decumbers* foram muito menores que na *T. caerulencens*, sendo esta segunda mais favorável para absorção dos metais nos solos estudados.

Outro método empregado é a utilização de materiais adsorventes, que interagem com os contaminantes os adsorvendo em sua superfície e desse modo os imobilizando. A adsorção por biocarvão se provou uma tecnologia rápida para

remoção de metais de leitos aquáticos além de ser uma prática sustentável, eficiente e mais barata, se comparada aos outros tipos de adsorventes utilizados. É importante ressaltar que o processo de adsorção dos metais não depende exclusivamente das propriedades do biocarvão, mas também das características dos metais bem como seu comportamento ao competirem pelos sítios ativos do biocarvão em um sistema multimetálico (DE AGUIAR, *et. al.*, 2002; PARK, *et. al.*, 2016).

1.1.3. RADIAÇÃO

A radiação pode ser classificada como natural ou artificial. A radiação natural é proveniente de três fontes:

- Radiação Cósmica: são partículas altamente energéticas originadas no Sol e no espaço extraterrestre;
- Radiação Cosmogênica: que é a radiação proveniente dos radioisótopos formados a partir da interação da radiação cósmica na atmosfera terrestre. São exemplos os radionuclídeos ^{3}H, ^{7}Be, ^{14}C, ^{22}Na e ^{85}Kr, chamados de radionuclídeos cosmogênicos;
- Radiação dos Elementos Radioativos Presentes na Crosta Terrestre: tais como elementos da família do Urânio-235, Urânio-238, Potássio-40 e Tório-232, juntamente com os radionuclídeos originados pelos seus decaimentos. A figura 2, abaixo, mostra a série radioativa do Tório-232.

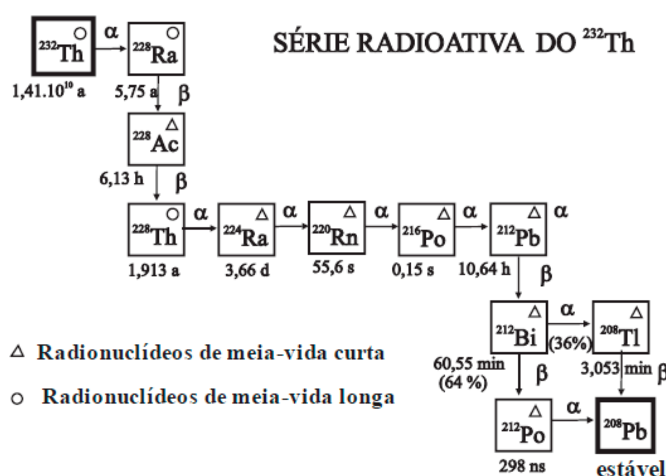


Figura 2: Série radioativa do Tório-232.

Fonte: Tauhata (2013).

A radiação artificial é aquela produzida através da ação humana para formação de elementos radioativos a serem empregados em áreas como medicina nuclear, área alimentícia, área industrial e outros (BELLIDO *et. al.*, 2013). Estes novos elementos radioativos podem ser formados a partir do bombardeio de núcleos atômicos com partículas altamente energéticas (como nêutrons) utilizando reatores nucleares ou bombardeados por prótons e partículas alfa em aceleradores de partículas (BELLIDO, LATINI, 2014).

Um elemento radioativo é aquele que sofre desintegração a fim de se tornar estável, liberando, neste processo, partículas e energia na forma de emissão radioativa. Estas radiações emitidas podem ser carregadas (como partículas α e elétrons rápidos, também chamados de partículas β) ou não carregadas (como nêutrons, raios-γ e raios-X) e diferem na forma em que interagem com a matéria. Radiações carregadas interagem com elétrons do meio, enquanto as não carregadas interagem com o núcleo do átomo constituinte da matéria. O processo de desintegração atômica a fim de estabilização que ocorre de maneira espontânea é chamado de decaimento radioativo. O decaimento radioativo é um evento estatístico, e, é descrito em termos de probabilidade de desintegração de um átomo de um elemento radioativo (BELLIDO, LATINI, 2014).

1.1.4. TÉCNICA DE RADIOTRAÇADORES

Átomos radioativos diferem dos átomos estáveis no número de nêutrons, e consequentemente, no número de massa. Quando átomos de um mesmo elemento possuem mesmo número atômico, mas suas massas diferem são chamados de *isótopos.* Quando se trata de elementos que emitem radiação, são denominados *radioisótopos* (BELLIDO, LATINI, 2014).

Como se trata de isótopos do mesmo elemento químico, o radioisótopo possui propriedades químicas semelhantes ao isótopo estável, porém, por emitir radiação ao se desintegrar, pode ser medida por um detector que registra em um sistema eletrônico a interação da radiação com o material de detecção (que varia em cada tipo de detector), e o converte em termo de grandeza de medição. Por esse motivo é

possível acompanhar o comportamento do radioisótopo dentro de um sistema a ser estudado, sendo assim, este é denominado de *radiotraçador*.

Dentre as vantagens desta técnica de radiotraçadores se destacam: o fato de não interferirem na amostra, uma vez que a quantidade de radiotraçador utilizada é bem pequena; a detecção da radiação emitida pelo núcleo instável é altamente sensível e precisa e, além disso, é possível também quantificar nestas mesmas condições. Além disso, o erro da medida pode ser diminuído aumentando o número de contagens, o que favorece os resultados experimentais obtidos. Outras vantagens a serem consideradas são a baixa atividade necessária de radiotraçador para realizar experimentos, além da obtenção comercial do mesmo em alto grau de pureza. Entretanto, como qualquer técnica, apresenta também desvantagens que se destaca o alto custo de aquisição dos radiotraçadores, restrições associadas as medidas de radioproteção e gerenciamento de rejeito radioativo. Portanto, cabe ao operador avaliar se a técnica é viável para o estudo desejado (BELLIDO *et. al.*, 2013).

Suzuki *et. al.* (2012) utilizou os radioisótopos Selênio-75, Cromo-51 e Cobalto-60 como traçadores no estudo da dinâmica destes em sedimentos de mangue. Foi observado, dentre os três microcosmos estudados, que dois retiveram os metais na camada mais rasa, enquanto um deles reteve os metais em camadas mais profundas devido a influência da bioturbação da fauna bêntica presente neste microocosmo, sugerindo uma maior eficiência de retenção na faixa da rizosfera de mangue.

Bellido *et al*. (2013) utilizou da técnica em estudos de cinética e especiação de elementos químicos presentes em ecossistemas da Floresta Experimental de Itacuruçá, no Rio de Janeiro. Foram usados os radiotraçadores Iodo-123, Iodo-131 e Manganês-54 para entendimento do sistema de oxidação de seus isótopos estáveis em colunas d'água de sistemas complexos como manguezais. Os resultados obtidos foram precisos e de extrema importância para entender a distribuição das espécies na coluna d'água.

Sondermann (2016) avaliou o potencial de remoção de Cádmio e Zinco pela ação de biofilme bacteriano resistentes a estes metais em área contaminada. A utilização de radiotraçadores se mostrou uma técnica importante para investigar a capacidade de sorção destes metais para serem aplicados em biorremediação.

Pode-se notar, então, que a metodologia de radiotraçadores pode ser aplicada para diversos estudos a fim de facilitar o entendimento dos complexos processos ambientais.

1.1.5. PROCESSO DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção é um fenômeno de superfície que consiste na capacidade de certos sólidos concentrarem em sua superfície determinadas substâncias fluídas, possibilitando, assim, a separação dos componentes deste fluído. Desta maneira, a adsorção está intimamente ligada ao conceito de área superficial: quanto maior for a mesma, mais favorecido será o processo. A superfície sólida porosa que receberá o material é denominada de *adsorvente* enquanto o material que será acumulado na superfície é chamado de *adsorvato.* No caso deste presente estudo, avalia-se o potencial do biocarvão como adsorvente, em contrapartida, os íons metálicos constituem o adsorvato (ATKINS, 2014).

O processo de adsorção pode ser classificado como adsorção química ou física, dependendo da intensidade das forças envolvidas. A adsorção física, chamada também de *fisissorção*, se baseia em uma ligação fraca, atribuída principalmente as forças de Van der Waalls entre adsorvente e adsorvato. Já uma adsorção química, chamada também de *quimissorção*, se baseia em forças eletrostáticas fortes onde ocorrem troca ou compartilhamento de elétrons, resultando em uma nova ligação química. A dessorção é o processo inverso a adsorção, em que o objetivo é retirar o adsorvato retido. A fisissorção pode ser facilmente revertida com um processo de dessorção, devido sua natureza inespecífica e reversível, diferentemente da quimissorção, que por se tratar de uma reação química é um processo irreversível e específico (NASCIMENTO, *et. al.,* 2014). Na figura 3, tem-se um esquema de diferenciação de adsorção física e química:

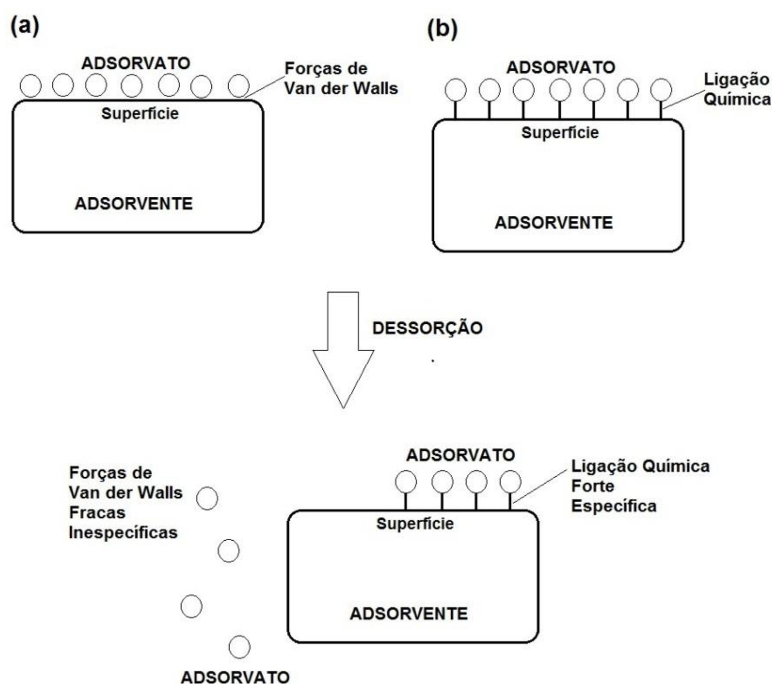


Figura 3: Ilustração dos processos de adsorção física (a) e de adsorção química (b)

Fonte: SOUZA, 2017

Para entendimento do processo de adsorção é necessário o estudo do equilíbrio de adsorção. Quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas e íons tendem a se posicionarem na superfície do adsorvente até que a concentração da fase liquida (C_e) permaneça constante. Nesse ponto que se determina a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e), que é o quanto o material é capaz de adsorver em sua superfície. Através de dados experimentais realizados a temperatura constante, é possível construir gráficos q_e *versus* C_e, chamados de isotermas (pois são feitos a temperaturas constante), que fornecem resultados importantes sobre os mecanismos de adsorção. Na Figura 4, abaixo, temos um esquema de tipos de isotermas possíveis. É notável que na região em que q_e é alto e C_e é baixo, os processos são extremamente favoráveis, pois o adsorvato apresenta maior afinidade com o adsorvente, e assim, não fica disponível na fase líquida. Quando C_e é alto e q_e é baixo, temos um processo mais desfavorável uma vez que o adsorvato possui maior afinidade com o solvente, não sendo adsorvido no adsorvente.

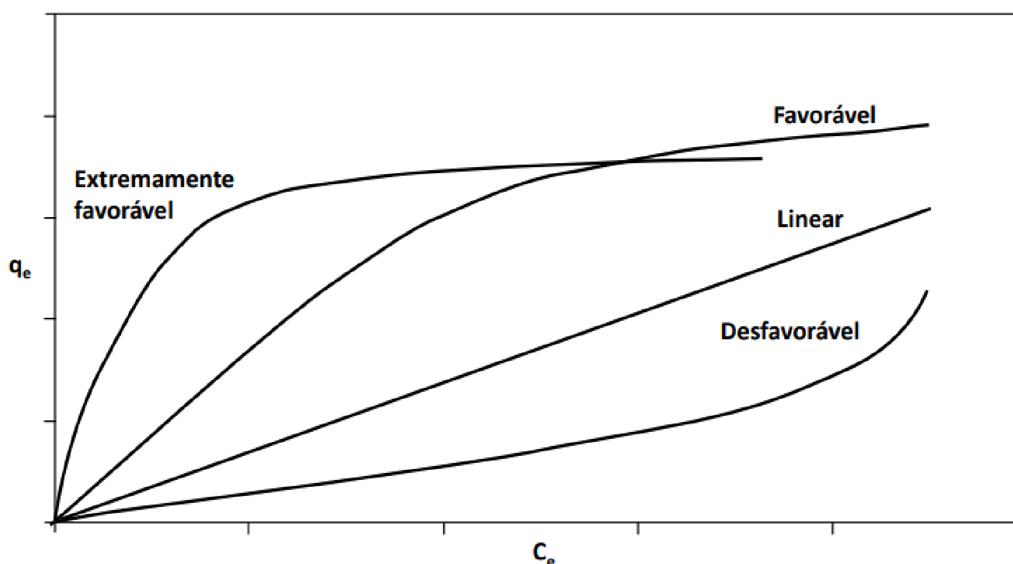


Figura 4: Esquema de tipos de isotermas

Fonte: NASCIMENTO, *et. al.*, 2014

Para compreensão destes dados existem diversos modelos de isotermas de adsorção. O modelo mais simples e um dos mais utilizados é a Isoterma de Langmuir que considera que a adsorção ocorre em monocamada, que todos os sítios apresentam a mesma entalpia de adsorção e que as moléculas de adsorvato não interagem entre si. Para obtenção da equação desta isoterma, considera-se o equilíbrio:



$$A_{(g)} + S \leftrightarrow AS \qquad \text{Eq. 1}$$

Na equação (1) temos A que é o adsorvato, S que é o adsorvente com os sítios vazios e AS que é o adsorvente com os sítios ocupados pelo adsorvato. Neste modelo, os sítios ocupados são denominados θ, logo os sítios vazios são chamados de 1- θ. Consideram-se, então, as equações de velocidade de adsorção e dessorção, que no equilíbrio devem ser iguais e que a constante de equilíbrio (K_L) é dada pela razão entre a constante de adsorção (κ_{ads}) e a constante de dessorção (κ_{des}), tem-se que:

$$Velocidade_{ads} = \kappa_{ads}.[A].(1\text{-}\theta) \qquad \text{Eq. 2}$$

$$Velocidade_{des} = \kappa_{des}.\theta \qquad \text{Eq. 3}$$

$$\theta = K_L.[A] \,/\, K.[A] + 1 \qquad \text{Eq. 4}$$

A Eq. 4 resultante é a Equação da Isoterma de Langmuir, em que θ equivale a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) sobre a capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) e [A] equivale a concentração do adsorvato no líquido (C_e). Essa equação é frequentemente rearranjada para formas lineares a fim de definir os valores da constante e capacidade máxima de adsorção (ATKINS, 2004; NASCIMENTO, *et. al.,* 2014).

A Isoterma de Freundlich, diferentemente da Isoterma de Langmuir, considera a superfície heterogênea e adsorção em multicamadas. É uma variação logarítmica que pode ser utilizada em sistemas líquidos e gasosos, expressa pela Eq. 5, onde K_F é a constante de Freundlich e 1/n é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

$$q_e = K_F.\ C_e^{\ 1/n} \qquad \text{Eq.5}$$

Quando a adsorção é favorável, n assume valores maiores do que 1, indicando fortes interações entre o adsorvente e adsorvato. Quando todos os sítios de adsorção possuem a mesma energia, tendo assim, uma adsorção linear, n assume o valor de 1. Quando os valores de n forem menores do que 1, indica que o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente (NASCIMENTO, *et. al.,* 2014).

2. METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho consistiu em uma abordagem qualitativa pelo viés da pesquisa documental. A pesquisa documental é descrita como uma averiguação de materiais de diversas naturezas, buscando novas informações ou informações complementares através de um tratamento analítico dos dados, seja este documento nunca analisado ou passando por um reexame. Entende-se por documentos materiais escritos (Jornais, revistas, normas, obras literárias e cientificas, etc.), estatísticas e iconográficos (Sinais, figuras, filmes, fotografias) (GODOY, 1995).

A pesquisa documental consiste em três etapas básicas: a escolha do documento, o acesso a eles e sua análise. Neste presente estudo os documentos escolhidos foram artigos situados em revistas da área nuclear, qualificadas de acordo com o sistema Qualis da CAPES, área da GEOCIÊNCIAS e na área de QUÍMICA, classificação em A1, A2, B1 E B2. A identificação das mesmas foi feita pelo portal de periódicos da CAPES[1] para o último quadriênio de avaliação 2013-2016. O acesso aos artigos foi feito através de sites na internet das próprias revistas.

Godoy (1995) discute também que a análise documental é constituída de três passos: a pré-análise, a exploração do material e o tratamento dos resultados. A pré-análise embasa-se na organização dos objetivos da pesquisa e com isso a seleção dos documentos pertinentes a ela. A busca dos artigos foi feita nos sites de cada revista utilizando a palavra "*biochar*" e refinada por um limite temporal de cinco anos (entre os anos de 2013 à 2018). Para a seleção dos artigos foi levado em consideração o título e resumo de acordo com o tema planejado (estudo de adsorção utilizando biocarvão). A exploração do material equivale a leitura dos documentos selecionados, classificando e categorizando os mesmos, pela identificação de artigos que trabalham com radiotraçadores e em ambientes aquáticos. Também foram revisadas as referências utilizadas dos artigos escolhidos, para identificação de possíveis artigos que tivessem como objeto de estudo o tema proposto. O tratamento dos resultados consiste na interpretação dos dados tornando-os significativos para o viés desejado. Sendo assim, os trabalhos que utilizaram a técnica de radiotraçadores artificias para

[1] Acessado em: <https://sucupira.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/veiculoPublicacaoQualis/listaConsultaGeralPeriodicos.jsf>

estudar a adsorção em biocarvões tiveram uma interpretação qualitativa dos dados a fim de otimizar a metodologia utilizada em estudos anteriores.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A busca, segundo os parâmetros pré-definidos, apresentou um total de nove revistas da área nuclear de acordo com a classificação Qualis-Periódicos da CAPES de GEOCIÊNCIAS e um total de duas revistas acordo com a classificação Qualis-Periódicos da CAPES de QUÍMICA que estão listadas na Tabela 2 e 3, respectivamente, abaixo:

Tabela 2: Lista de revistas nucleares encontradas na classificação Qualis-Periódicos da CAPES GEOCIÊNCIAS A1, A2, B1 e B2.

Revista	Classificação
Applied Radiation And Isotopes	B2
Journal of Environmental Radioactivity	B1
Journal of Radioanalytical And Nuclear Chemistry	B2
Radiation Measurements	B2
Radiation Physics And Chemistry (1993)	B2
Radiation Protection Dosimetry	B2
Radio Carbon	A1
Radio Science	B1
Radiochimica Acta	B2

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 3: Lista de revistas nucleares encontradas na classificação Qualis-Periódicos da CAPES QUÍMICA A1, A2, B1 e B2.

Revista	Classificação
Journal of Environmental Radioactivity	B2
Radiation Physics And Chemistry	B2

Fonte: Elaborada pelo autor.

O Qualis-Periódicos é um sistema que visa classificar a produção cientifica de programas de pós-graduação a partir dos artigos publicados nos periódicos científicos (BRASIL, 2014). Pode-se notar, que dentre as revistas da área nuclear encontrada na categoria geociências, apenas uma recebe a mais alta classificação, A1 (Radio Carbon). Enquanto duas recebem a qualificação B1, terceira melhor posição (Journal

of Environmental Radioactivity e Radio Science), o restante apresenta a classificação B2. Já na categoria química, ambas as revistas nucleares (Journal of Environmental Radioactivity e Radiation Physics And Chemistry) encontradas são classificadas como B2. As revistas encontradas nessa categoria já estavam presentes na categoria GEOCIÊNCIAS.

A partir da leitura do título e do resumo dos artigos selecionados a partir da busca nestas revistas, foram selecionados treze artigos distribuídos nas revistas já citadas de acordo com o Gráfico 1, abaixo:

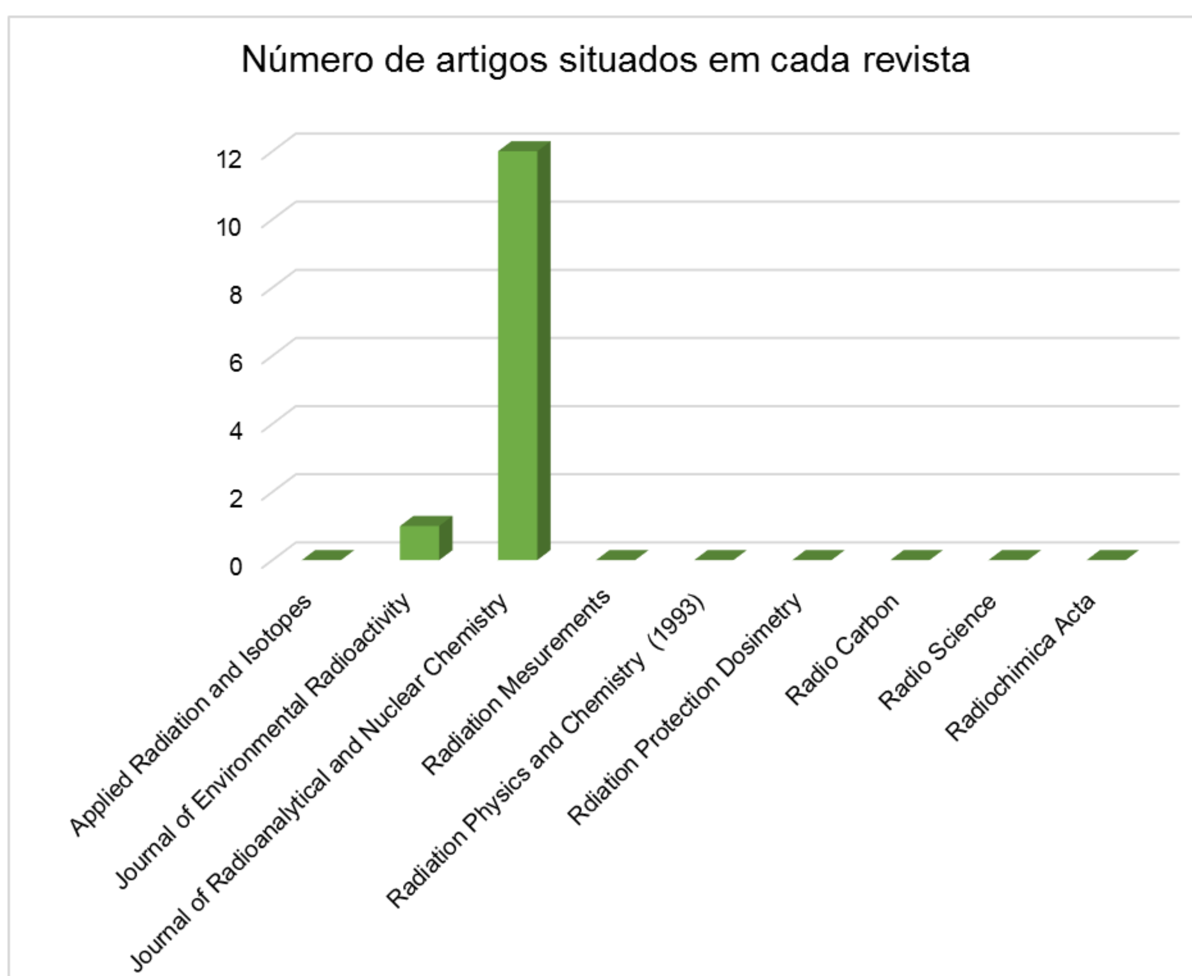


Gráfico 1: Distribuição dos artigos selecionados nas revistas pré-definidas.

Fonte: elaborado pelo autor.

Isto posto, à primeira vista, já é possível notar a presença de poucos estudos de cinética de adsorção de elementos radioativos em biocarvões para o período determinado, uma vez que uma busca entre as nove melhores revistas nucleares, de acordo com o sistema Qualis de classificação, resulta em apenas treze artigos de relevância para análise da metodologia como proposto neste presente trabalho.

Independentemente da utilização da técnica de radiotraçadores, observa-se também um número pequeno de pesquisas acerca da utilização de biocarvões como remediadores para contaminações de radioisótopos no geral, tanto naturais quanto artificiais.

Na Tabela 4, abaixo, tem-se uma relação dos treze artigos selecionados:

Tabela 4: Relação dos artigos encontrados nas revistas selecionadas.

Nome do artigo	**Autores**	**Ano**	**Revista**
A preliminary assessment on the use of biochar as a soil additive for reducing soil-to-plant uptake of cesium isotopes in radioactively contaminated environments	Hamilton *et. al.*	2015	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry
Bamboo (*Acidosasa edulis*) shoot shell biochar: Its potential isolation and mechanism to perrhenate as a chemical surrogate for pertechnetate	Hu *et. al.*	2016	Journal of Environmental Radioactivity
Bamboo (*Acidosasa longiligula*) shoot shell biochar: its potential application to isolation of uranium(VI) from aqueous solution	Hu *et. al.*	2018	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry
Interaction of Eu(III) on magnetic biochar investigated by batch, spectroscopic and modeling techniques	Zhu *et. al.*	2018	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry
Effect of porosity and surface chemistry on the adsorption-desorption of uranium(VI) from aqueous solution and groundwater	S. M. Yakout	2016	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry
Effect of various environmental factors on the adsorption of U(VI) onto biochar derived from rice straw	Dong *et. al*.	2017	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry
Sorption and desorption of pertechnetate on biochar under static batch and dynamic conditions	Rajec *et. al.*	2016	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry
Sorption separation of cobalt and cadmium by straw-derived biochar: a radiometric study	Pipíška *et. al.*	2017	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry
	Liatsou *et. al.*	2018a	Journal of Radioanalytic

Thorium adsorption by oxidized biochar fibres derived from *Luffa cylindrica* sponges			al and Nuclear Chemistry
Triggering selective uranium separation from aqueous solutions by using salophen-modified biochar fibers	Liatsou *et. al.*	2018b	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry
Uranium binding by biochar fibres derived from Luffa cylindrica after controlled surface oxidation	Liatsou *et. al.*	2017	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry
Uranium(VI) binding by pine needles prior and after chemical modification	Philipphou *et. al.*	2018	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry
Uranium sorption from aqueous solutions by activated biochar fibres investigated by FTIR spectroscopy and batch experiments	Hadjittofi *et. al.*	2015	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry

Fonte: Elaborada pelo autor.

O resultado da busca a partir dos critérios descritos no item metodologia são apresentados na Tabela 5, que demonstra a relação dos artigos com seus conteúdos.

Tabela 5: Relação dos artigos com estudos em ambientes aquáticos e utilização de radioisótopos.

Autores	**Ano**	**Ambiente aquático**	**Radioisótopo artificial**
Hamilton *et. al.*	2015	Não	Sim
Hu *et. al.*	2016	Sim	Sim
Hu *et. al.*	2018	Sim	Não
Zhu *et. al.*	2018	Sim	Não
S. M. Yakout	2016	Sim	Não
Dong *et. al*.	2017	Sim	Não
Rajec *et. al.*	2016	Sim	Sim
Pipíška *et. al.*	2017	Sim	Sim

Liatsou *et. al.*	2018a	Sim	Não
Liatsou *et. al.*	2018b	Sim	Não
Liatsou et. al.	2017	Sim	Não
Philipphou *et. al*	2018	Sim	Não
Hadjittofi *et. al.*	2015	Sim	Não

Fonte: Elaborada pelo autor.

Dentre os artigos acima listados, apenas um não apresenta ensaios em ambientes aquáticos, entretanto, a maioria deles tem como foco dos estudos a utilização de radioisótopos naturais da família do Urânio-235, Urânio-238 e Tório-232.

O único artigo que não tratou de estudos de adsorção foi o de Hamilton *et. al.* (2015), que utilizou ^{137}Cs como radiotraçador em experimentos em batelada para averiguar o potencial do biocarvão como sequestrador de césio (Cs) a fim de diminuir a mobilidade do mesmo de solos para plantas. O biocarvão foi produzido a partir de árvores da floresta de Northwoods (E.U.A.) e testado em solo de coral (coletado nas Ilhas Marshall). Os autores concluíram que o biocarvão foi eficaz para diminuir o fator de transferência solo-planta de isótopos do Cs em áreas contaminadas.

Dos artigos restantes que não utilizam a metodologia de radiotraçadores, que é a proposta de análise deste trabalho, o artigo de Hu *et. al.* (2016) utiliza o íon perrenato (ReO_4^-) como análogo químico do íon pertecnetato ($^{99m}TcO_4^-$), muito utilizado na medicina nuclear. Zhu *et. al.* (2018) estuda a dinâmica de adsorção do európio estável na forma de seu íon Eu(III) em biorcarvões magnéticos de ferro, devido a propriedade magnéticas deste do európio, e concluem que esta é uma alternativa para remediação de radioisótopos.

Os artigos com radioisótopos naturais, em sua maioria, tratavam de estudos de adsorção de Urânio (na forma de íon U^{6+}) e Tório (na forma de íon Th^{4+}) em diferentes biocarvões a fim da utilização deste material adsorvente como remediador de contaminação desses elementos. Nestes estudos não são utilizados a metodologia de radiotraçadores. Liatsou et. al. (2018b), Dong *et. al*. (2017), Hu *et. al*. (2018), S. M. Yakout (2016), Hadjittofi *et. al.* (2015), Philipphou *et. al.* (2014), fazem a medida da concentração U(VI) a partir de espectrofotometria complexando-o com arsenazo

III. Já Liatsou et. al. utiliza apenas da Espectrometria Infravermelha para análise da adsorção do U(VI) (2017) e Th(IV) (2018a) na superfície dos biocarvões estudados.

Dos artigos que fazem estudos a respeito de radioisótopos artificiais em ambientes aquáticos apenas Rajec *et. al.* (2016) e Pipíška *et. al.* (2017) se enquadraram nos parâmetros de seleção da pesquisa documental por serem os únicos a utilizarem a metodologia de radiotraçadores em seus estudos. A busca por novos artigos a partir das referências dos já selecionados não resultou em produtos significativos para o viés deste trabalho. Abaixo, na figura 5 temos um esquema ilustrando o resultado da pesquisa documental feita.

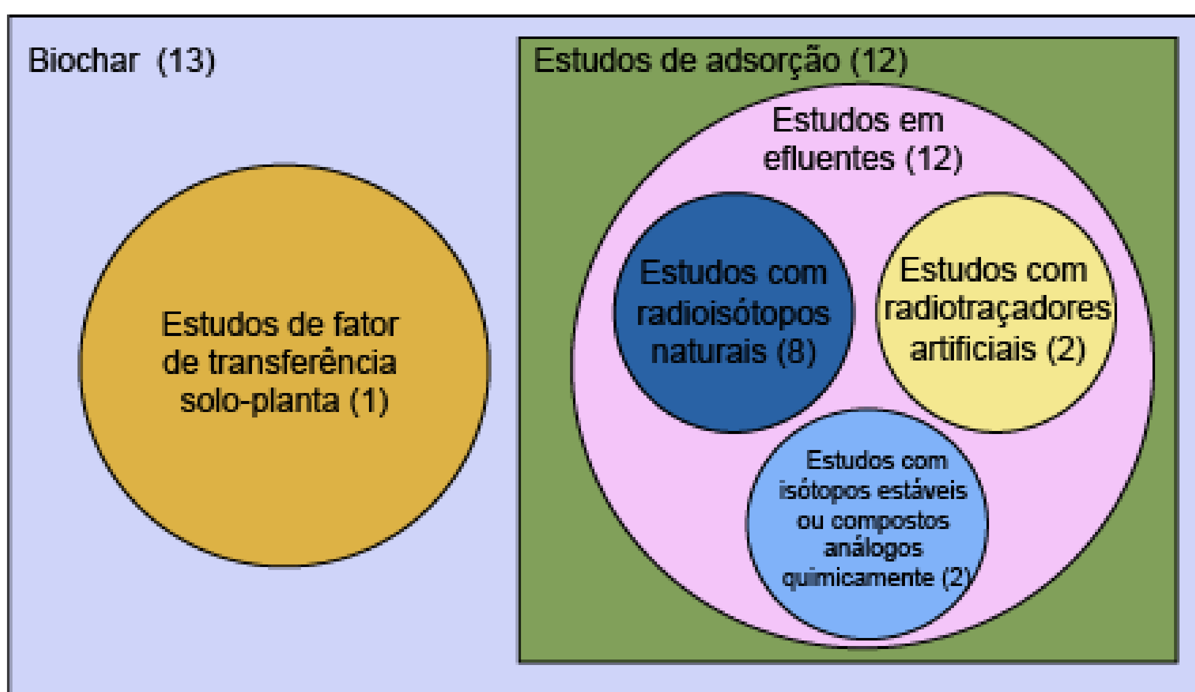


Figura 5: Esquema dos resultados da busca documental.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As indagações pontuadas pelo grupo de pesquisa do LQNR/UFF foram acerca da quantidade de radiotraçadores utilizadas (da ordem de grandeza de picogramas) pode ser representativa para a faixa não-linear das isotermas? Visto que devido as medidas de radioproteção, não foram utilizadas altas atividades dos radiotraçadores e, assim, não foram obtidos dados experimentais nas mesmas condições para a faixa não-linear das isotermas, deixando em dúvida, desta forma, a capacidade de adsorção. No caso da utilização de um coquetel de metais (ou metal, no caso de

estudo de um sistema isolado) dopado com baixa porcentagem do seu isótopo radioativo poderia solucionar esta questão. Entretanto, a ocupação dos sítios ativos do biocarvão ocorre de modo aleatório, não sendo possível garantir a adsorção de todo o radioisótopo suficiente para se acompanhar o mecanismo de adsorção através da técnica proposta. Nesse âmbito, os estudos de Rajec *et. al.* (2016) e Pipíška *et. al.* (2017) se mostraram pertinentes à proposta do presente estudo de otimização da técnica.

Rajec *et. al.* (2016) analisou em seu trabalho a adsorção do íon pertecnetato ($^{99m}TcO_4^-$) em três tipos de biocarvões diferentes, sendo estes chamados de: A – biocarvão proveniente de lascas de madeira; B – biocarvão proveniente de resíduos de jardim e C – biocarvão proveniente de espigas de milho. Todos submetidos ao processo de pirólise a 500ºC por 120 minutos em atmosfera livre de oxigênio. O experimento foi realizado em batelada e em coluna. No experimento em batelada, mesmo método utilizado no LQNR, foram feitos estudos de adsorção do íon $^{99m}TcO_4^-$ para análise do tempo de contato ótimo e análise do comportamento em função do pH, que variou na faixa de 1 a 4. Os autores concluíram que durante os 30 primeiros minutos a retenção do íon é maior que 80% para os biocarvões A e B e 30% para o biocarvão C. A análise do pH mostrou que o aumento da alcalinidade diminui a retenção do íon em todos os adsorventes, revelando que o mecanismo de adsorção é favorecido em pH ácido. Para a construção das isotermas, usou-se perrenato (ReO_4^-) como análogo químico estável dopado com pertecnetato radioativo a fim de utilizar a metodologia de radiotraçador. Observou-se que a isoterma de Freundlich era a mais adequada para descrever o processo nos três biocarvões estudados, sendo o R^2 superior a 0,974.

Já Pipíška *et. al.* (2017) faz estudos com íons metálicos (cobalto e cádmio) utilizando radioisótopos (^{60}Co e ^{109}Cd) enriquecidos com seus isótopos estáveis ($CoCl_2$ e $CdCl_2$) em sistemas isolados e binários, utilizando biocarvão proveniente de palha de trigo (*Triticum aestivum*). A partir de experimentos em batelada, determinou-se o tempo de contato ideal para ambos os íons de 4 horas e o pH ideal de adsorção, também para ambos os íons, foi 8. Os experimentos seguintes para construção das isotermas foi feito com estes pH e tempo de agitação. Os autores observaram em seus estudos que a Isoterma de Langmuir foi a mais adequada para avaliação dos sistemas isolados (R^2= 0,990 para Cobalto e 0,977 para o Cádmio) e a Isoterma de Langmuir

Estendida foi o melhor modelo para o sistema binário (R^2= 0,902 para Cobalto e 0,975 para o Cádmio). Foi constatado, também, que apesar do Cádmio ter maior afinidade pelo biocarvão no sistema isolado, quando se encontra no sistema binário, este perde a competição pelos sítios ativos fazendo com que o Cobalto seja mais retido pelo adsorvente.

A Isoterma de Langmuir Estendida é utilizada para modelos de multicomponentes e que considera a competição pelos sítios de adsorção desprezível. Ela se basea na isoterma de Langmuir, e assume a forma expressa na equação 6, abaixo:

$$q_{eq,i} = \frac{K_L \,.\, q_{máx,i} \,.C_{eq,i}}{1 + \sum_{j=1}^{n} K_{L,j} \,.\, C_{eq,j}} \qquad \text{Eq. 6}$$

Onde $q_{eq,i}$ é a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente para o componente *i* no equilíbrio, $C_{eq,i}$ é a concentração no equilíbrio do componente *i* e $K_{L,i}$ e $q_{max,i}$ são os parâmetros da isoterma de Langmuir obtidos para o sistema com apenas um componente (ZUIM, 2010).

Os resultados destes trabalhos apontam que os radiotraçadores podem ser aplicados concomitantemente com o elemento estável análogo quimicamente ou seu isótopo estável. Uma vez que o estudo de Rajec *et. al.* (2016) utiliza concentrações da faixa de miligramas por litro e o estudo de Pipíška *et. al.* (2017) utiliza concentrações na faixa de centigramas (para Co) e decigramas (para Cd) por litro, ambos conseguem dados experimentais razoáveis para a construção da isoterma fora da faixa de linearidade da mesma.

Este seria um dos pontos do trabalho de Souza (2017) que poderiam ser otimizados, pois, a concentração utilizada foi da faixa de picogramas por litro devido a utilização exclusiva de radiotraçadores. Este fato contribuiu para a falta de dados experimentais na faixa não linear das isotermas, que ocorre em concentrações mais altas. Ressaltando, porém, a não conveniência do uso de altas atividades dos radiotraçadores, uma vez que esta está associada à problemas de radioproteção, aumento de custos, dentre outros.

3.1. METODOLOGIA PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

A proposta verificada pela pesquisa documental seria a utilização do modelo da Isoterma de Langmuir Estendida (PIPÍŠKA, 2017) para estudos envolvendo multiadsorvatos para observar diferenças no comportamento entre os radioisótopos utilizados no coquetel radioativo de Souza (2017). No que diz respeito ao mecanismo de adsorção em si, Pipíška *et. al.* (2017) observou em seu trabalho que a adsorção estava relacionada a precipitação dos íons metálicos com grupos funcionais carregados e descarregados presentes na superfície do biocarvão. Também observou que alguns minerais presentes no biocarvão podem ter contribuído para o aumento sítios de adsorção. Fica então elucidado que, quando se refere a utilização de metais dopados com seus radioisótopos, devido a semelhança das propriedades químicas, não haverá preferência na precipitação destes com os grupos funcionais da superfície do biocarvão, visto que, com a proporção adequada, Pipíška *et. al.* (2017) não teve problemas ao utilizar a metodologia de radiotraçador para acompanhar a adsorção dos metais em biocarvão.

O mesmo pode ser observado no trabalho de Rajec *et. al.* (2016), que mesmo utilizando um composto diferente do radiotraçador (ReO_4^- marcado com $^{99m}TcO_4^-$) mas quimicamente análogo, não apresentou dificuldades ao utilizar a técnica. Foi concluído que o mecanismo principal de adsorção para estes compostos é a troca aniônica de ânions presentes em grupos funcionais na superfície do biocarvão pelos ânions estudados. Desta forma, como os compostos possuem propriedades químicas semelhantes, não houve competição significativa a ponto de impossibilitar a utilização da metodologia de radiotraçadores, como havia sido questionada no trabalho de Souza (2017).

Portanto, uma forma de otimizar a metodologia de Souza (2017) seria a utilização do isótopo estável marcado com quantidade suficiente de seu radioisótopo para o estudo de adsorção de metais em biocarvão, conforme utilizado por Pipíška *et. al.* (2017), considerando, entretanto, a infraestrutura do LQNR.

Sendo assim, a metodologia tem por início o experimento para determinação do pH ideal de adsorção de um adsorvato no biocarvão a ser analisado, feito em batelada. No caso de estudos com mais de um adsorvato, todos devem ser experimentados separadamente. Devem ser preparadas soluções de pH, na faixa a ser estudada, com o adsorvato a ser analisado dopado de seu radioisótopo. Estas

soluções são colocadas em contato, com o biocarvão, em seringas e agitadas por uma hora e filtradas manualmente em membranas descartáveis.

Após a medida de atividade do radiotraçador no filtrado, será possível calcular o percentual de remoção do adsorvato e identificar o pH ideal de adsorção do referido biocarvão, conforme Souza (2017).

De posse do pH ótimo, faz-se o experimento do tempo de contato ideal. O biocarvão deve ser suspendido, em diferentes seringas, na solução do adsorvato dopado com seu radioisótopo (preparado previamente e medida a atividade) e o pH deve ser ajustado para o ótimo. As seringas devem ser agitadas e retiradas em tempos determinados para cada estudo e a atividade do filtrado deve ser medida, a qual será utilizada para o cálculo da taxa de remoção do adsorvato para determinação do tempo ótimo (SOUZA, 2017).

Com estes dois experimentos concluídos e seus resultados obtidos, tem-se as condições ótimas de tempo de contato e pH para realizar o experimento de construção das isotermas. O experimento é análogo aos já descrito acima, porém haverá variação na massa de adsorvato em cada amostra. Feito isso, basta calcular a capacidade de adsorção (q) (SOUZA, 2017).

Assim será possível construir as isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir Estendida a fim de se analisar o modelo que melhor se adéqua ao sistema adsorvato-adsorvente.

Concluídos estes experimentos, pode-se então fazer os experimentos em sistemas multiadsorvatos, seguindo a mesma ordem de execução: experimento de determinação pH ideal; experimento de determinação do tempo de contato ideal e o experimento de construção das isotermas. Os procedimentos são análogos, a única diferença será a utilização de uma solução composta por dois ou mais adsorvatos a serem estudados.

Com intuito de aprofundar os estudos é indicado também, conforme Pipíška *et. al.* (2017), trabalhar com proporções iguais dos adsorvatos e também variar a proporção de um em relação aos outros (fazendo isto para todos os adsorvatos presentes) a fim de entender melhor o efeito da concentração nos processos de adsorção.

4. CONCLUSÃO

Foi possível concluir com este trabalho que a pesquisa documental é uma importante ferramenta tanto para criação de metodologias experimentais quanto para melhoria das mesmas. Através de artigos selecionados filtrados por parâmetros considerados relevantes para o presente estudo foi possível propor uma metodologia otimizada para realização de novos estudos no LQNR/UFF. A partir dos trabalhos de Pipíška *et. al.* (2017) e Rajec *et. al.* (2016), averiguou-se que a melhor forma de utilizar a metodologia de radiotraçadores é na utilização de isótopos dopados com seus radioisótopos e não apenas um coquetel de radioisótopos como vinha sendo utilizado no LQNR/UFF, pois isso limita a quantidade de concentração utilizada, não provendo dados fora da faixa de linearidade das isotermas. Quanto aos mecanismos de adsorção, foram observados que não há preferência na adsorção por elementos estáveis ou radioativos, devido a semelhança química entre os mesmos, validando novamente a otimização proposta. Outra proposta que se constatou fundamental é a necessidade de experimentos com sistemas isolados antes de se estudar sistemas de multiadsorvatos, para melhor entendimento dos processos de adsorção nos biocarvões.

Pretende-se que os resultados desse estudo sejam aplicados em diferentes biocarvões, como os que vêm sendo produzidos pelo Laboratório de Conversão a Baixa Temperatura (LABCON/UFF), tendo em vista o potencial de remediação desses materiais, além da sua importância na perspectiva ambiental.

5. BIBLIOGRAFIA

AGRAFIOTI, E. *et al. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge*. Journal of Environment Management 1333, 309-3014, 2014.

AHMAD, Mahtab *et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review.* Chemosphere, v. 99, p. 19-33, 2014.

ATKINS, P.W. *Físico-Química*; 7ª ed., Vol. 3. Rio de Janeiro, LTC Editora, 2004, 159 p.

BASSO, Gustavo. Estudo revela contaminação por metais pesados na bacia do Rio Doce após tragédia de Mariana. *Portal R7,* São Paulo, 26 jul. 2017. Disponível em: <https://noticias.r7.com/brasil/estudo-revela-contaminacao-por-metais-pesados-na-bacia-do-rio-doce-apos-tragedia-de-mariana-26072017>. Acesso em: 12 nov. 2018.

BARBOSA, C. et al. *Biomassa para energia*. Unicamp, 2008, 736 p.

BELLIDO, A.V.B.; MACHADO, E.C.; CANESIN, F.P.; SUZUKI, K.N.; BERNEDO, L.F.B. *Breve revisão sobre os estudos realizados com radiotraçadores artificiais para a obtenção de parâmetros físico-químicos em matrizes ambientais na floresta experimental de Itacuruçá/RJ*. Geochimica Brasiliensis, v. 27, n. 2, p. 130-139, 2013.

BELLIDO, A.V.B.; LATINI, R.M.; *Apostila de Fundamentos de Química Nuclear*. Departamento de Físico-Química. Universidade Federal Fluminense. Niterói. 2014. 116 p.

BOEHM, Camila. Além do Rio Doce, águas subterrâneas da bacia também estão contaminadas*. Agência do Brasil,* São Paulo, 15 abr. 2017. Disponível em: <http://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2017-04/alem-do-rio-doce-aguas-subterraneas-da-bacia-tambem-estao-contaminadas>. Acesso em 12 nov. 2018.

BRASIL, Ministério da Educação. Fundação CAPES. *Classificação da produção intelectual: Qualis-Periódicos.* 2014. Disponível

em:<http://www.capes.gov.br/avaliacao/instrumentos-de-apoio/classificacao-da-producao-intelectual>. Acesso em 05 nov. 2018.

CARDOSO, B. M. *Uso da Biomassa como Alternativa Energética.* 2012. 94 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

DE AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S*.. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.* Química Nova, v. 25, n. 6/B, p. 1145-1154, 2002.

DONG, L. *et. al. Effect of various environmental factors on the adsorption of U(VI) onto biochar derived from rice straw*. J Radioanal Nucl Chem, 314, p. 377–386, 2017.

GODOY, A. S. *Pesquisa qualitativa: tipos fundamentais*. Rev. adm. empres., São Paulo, v. 35, n. 3, p. 20-29, Junho 1995 .

HADJITTOFI, L. *et. al. Uranium sorption from aqueous solutions by activated biochar fibres investigated by FTIR spectroscopy and batch experiments.* J Radioanal Nucl Chem *304, p.* 897–904. 2015.

HAMILTON, T. F. *A preliminary assessment on the use of biochar as a soil additive for reducing soil-to-plant uptake of cesium isotopes in radioactively contaminated environments,* J Radioanal Nucl Chem, 307, p. 2015-2020, 2016 .

HU, H. *et. al. Bamboo (Acidosasa edulis) shoot shell biochar: Its potential isolation and mechanism to perrhenate as a chemical surrogate for pertechnetate*. Journal of Environmental Radioactivity, 165, p. 39-46, 2017.

HU, H. *et. al. Bamboo (Acidosasa longiligula) shoot shell biochar: its potential application to isolation of uranium(VI) from aqueous solution.* Journal of Environmental Radioactivity, 316, p. 349-362, 2018.

KNOLL, G. F. *Radiation Detection and Measurement*. New York: John Wiley & Sons, 3ª edição, 2000.

LIATSOU, I. *Thorium adsorption by oxidized biochar fibres derived from Luffa cylindrica sponges.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 317, p1065–1070. 2018a.

LIATSOU, I. *Triggering selective uranium separation from aqueous solutions by using salophen-modified biochar fibers.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, p. 1-5. 2018b.

LIATSOU, I. *Uranium binding by biochar fibres derived from Luffa cylindrica after controlled surface oxidation.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 311, p. 871–875. 2017.

NASCIMENTO, R. F. *et al, Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*, Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC). Fortaleza. 2014.

PARK, J. *et al. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions*. Chemosphere, 142, p. 77–83, 2016.

PHILIPPOU, K. *et. al. Uranium (VI) binding by pine needles prior and after chemical modification.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, p. 1-7. 2018.

PIPÍŠKA, M. *et. al. Sorption separation of cobalt and cadmium by straw-derived biochar: a radiometric study*. J Radioanal Nucl Chem, 311, p. 85–97. 2017.

RAJEC, P*. et. al. Sorption and desorption of pertechnetate on biochar under static batch and dynamic conditions*. J Radioanal Nucl Chem, 310, p. 253–261. 2016.

RIBEIRO, A.P. *et. al. Effects of contamination with toxic metals on the environmental quality of Sepetiba Bay (SE Brazil): The case of Ingá Company.* Management of Environmental Quality: An International Journal, V. 26, n. 4, pp. 538-55, 2015.

SANTOS, F.S. *Remediação da contaminação com metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos da produção de zinco.* 2005. 85f. Dissertação (Doutorado em Agronomia) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2005.

SCHROEDER, P. *Obtenção, avaliação e aplicações de bioprodutos da semente da graviola (Annona muricata) – Processos químicos e termoquímicos.* 2017.120f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017.

SONDERMANN, M.N. *Estudos de processos físicos-químicos com radiotraçadores em sedimentos costeiros para fins de biorremediação.* 2015. 101 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2015.

SOUZA, C.C. *Avaliação das propriedades físico-químicas envolvidas no processo de cinética de adsorção utilizando biocarvão.* 2017. 63 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química Industrial) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017.

SUZUKI, K.N. *et al. Selenium, chromium and cobalt diffusion into mangrove sediments: radiotracer experiment evidence of coupled effects of bioturbation and* rhizosphere. Water, Air, & Soil Pollution, v. 223, n. 7, p. 3887-3892, 2012.

TAHAUTA, L. *et. al. Apostila Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos*. Instituto de Radioproteção e Dosimetria, CNEN. Rio de Janeiro. 9ª revisão, 2013. 345p.

WU, W. *et. al. unraveling sorption of lead in aqueous solutions by chemically modified biochar derived from coconut fiber: A microscopic and spectroscopic investigation.* Science of the Total Environment, 576, p. 766-774. 2017.

YAKOUT, S. M. *Effect of porosity and surface chemistry on the adsorptiondesorption of uranium(VI) from aqueous solution and groundwater*. J Radioanal Nucl Chem, 308, p. 555–565. 2016.

ZHU, Y. *et. al. Interaction of Eu(III) on magnetic biochar investigated by batch, spectroscopic and modeling techniques.* J Radioanal Nucl Chem, 316, p. 1337–1346. 2018.

ZUIM, D.R. *Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel.* 2010.154f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.